



TITLE:

液体金属の分子論的性質(「液体金属の構造と物性」,物性研研究会報告)

AUTHOR(S):

下地, 光雄

CITATION:

下地, 光雄. 液体金属の分子論的性質(「液体金属の構造と物性」,物性研研究会報告). 物性研究 1970, 15(2): 73-78

ISSUE DATE:

1970-11-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/88183>

RIGHT:

液体金属の分子論的性質

北大理 下地光雄

(I) アルカリ金属の粘性

液体金属の拡散、粘性等の質量輸送過程は、イオンの行動が直接巨視的な量に反映しており、電子輸送過程と共に重要な研究対象である。われわれの所で行われた自己拡散に関する理論的研究はすでに報告済^{1), 2)}である。今回はNa-K合金系の粘性に関する実験結果とその理論的検討³⁾について報告する。

粘性測定には、毛細管落下時間を電氣的に検出し得る装備を施したOstwald型密閉粘度計を用いた。また動粘性係数を通常粘性係数 η に換算を行う際必要な密度についても別にpycnometerを使用して測定した。Na, K金属は各5回真空蒸留された後粘度計に適当量真空封入され、全過程を通じて真空中で注意深く測定が行われた。測定終了後、試料をステンレス製容器中で水に溶解させ、HCl標準溶液にて滴定、Na-K全量を知ってから、炎光法によりNa量を求め、濃度を決定した。測定結果の一例を第1図に示す。

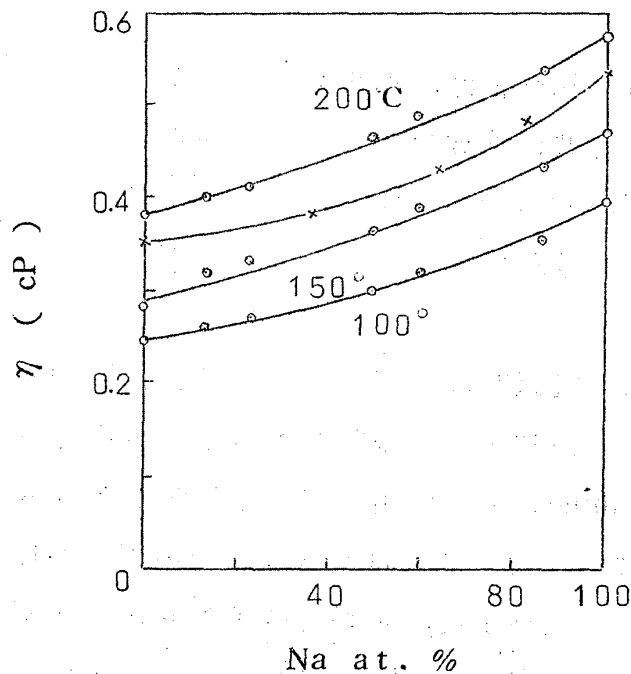
粘性係数 η の濃度変化は、やや下方に凸な滑らかな曲線であらわれ、Ewing等⁴⁾の結果よりは凸の程度が少ない形になっている。なおKremann等⁵⁾により報告された異常は見られなかった。純粋状態を含め、二体として η の値が従来よりも小さい値に得られており、今回の測定の方がより良い結果を与えているものと思われる。

粘性に対する理論的計算は、合金中の異種原子間ポテンシャルが不明のため、純粋状態でのみ行なった。Rice-Kirkwood⁶⁾による small-step diffusion theory の立場から

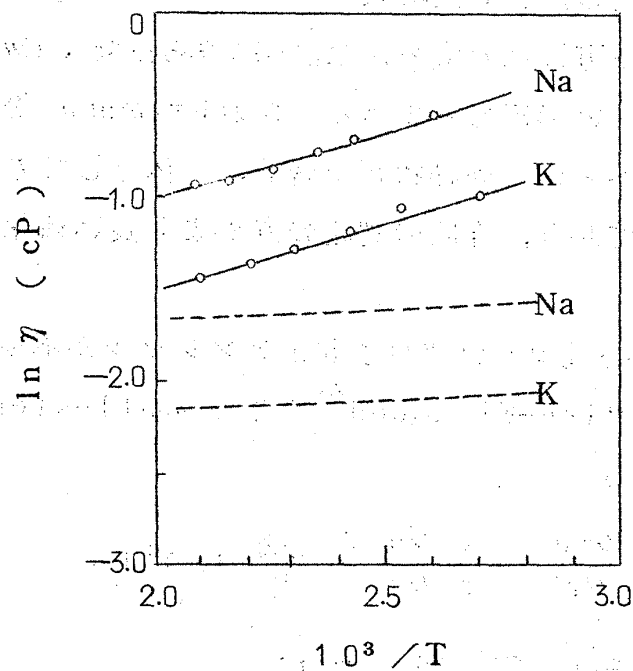
$$\eta = \frac{m\rho_0^2}{30\zeta} \int r^2 \left(\frac{\partial^2 u}{\partial r^2} + \frac{4}{r} \frac{\partial u}{\partial r} \right) g_0^{(2)}(r) d^3 r. \quad (1)$$

$$\zeta^2 = \frac{m\rho_0}{3} \int \nabla^2 u(r) g_0^{(2)}(r) d^3 r \quad (2)$$

ここで ρ_0 : イオン数密度, m : イオン質量, ζ : 摩擦係数である。原子間ポテンシャル $u(r)$ には, Johnson-Hutchinson-March⁷⁾ のポテンシャルを用い, 平衡二体相関関数 $g_0^{(2)}(r)$ には, 剛体球に対する Percus-Yevick 積分方程式の解⁸⁾を使い, 圧縮率の値で充填率の値を決めた。温度変化を見たのが第2図であり, 実験値よりは幾分小さな η でしかも勾配も小さいが, 定



第1図: η の濃度依存性³⁾
×印は Ewing et al.⁴⁾ の -150°C における実験値

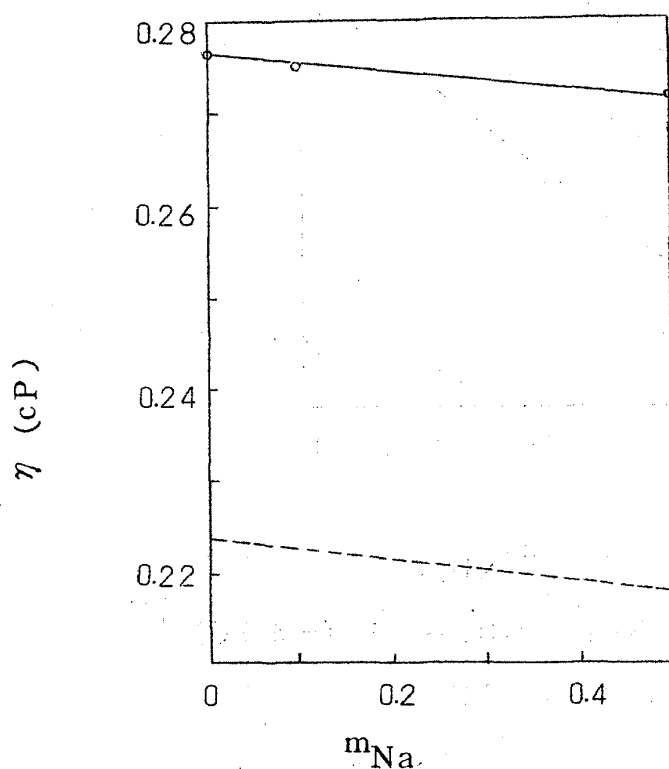


第2図: Na, K の η の温度変化³⁾
点線は理論値

性的乃至半量性的には良好な結果と考えられる。なお Born-Green⁹⁾の理論に従っても η を具体的に評価¹⁰⁾ できる。

(II) 金属-アンモニア溶液の粘性

NH_3 に Na, K などが溶解すると, 密度, 粘性が減少し, 溶媒和電子の存在が考えられ, 高濃度では液体金属類似の挙動を示す。¹¹⁾ われわれの所で測定した Na- NH_3 溶液の粘性, η , (-40°C) の結果を例示すれば第3図の実線

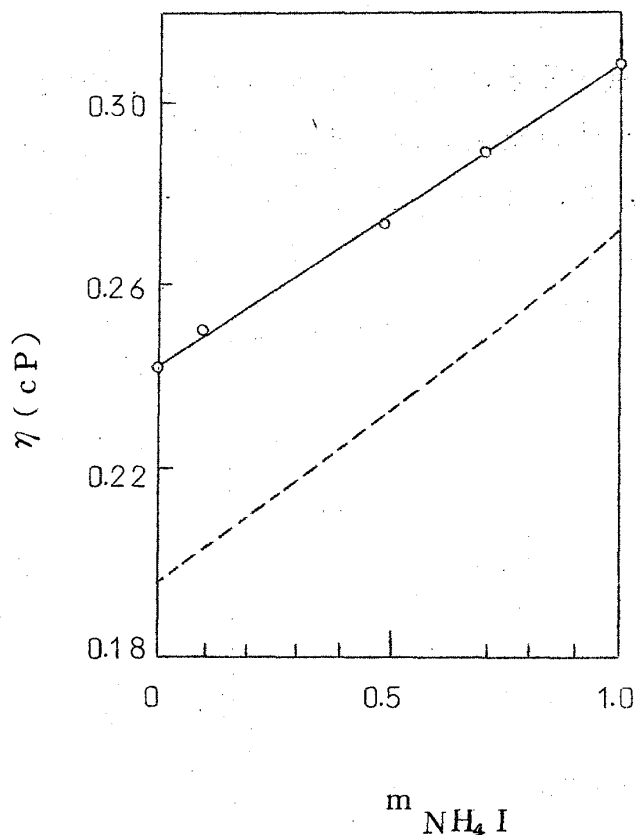


第3図: Na- NH_3 系の η (-40°C)¹²⁾

点線は理論値

の通りである¹²⁾。理論的に η を計算するには, 前述の(1)式を多成分系に拡張した (すなわち近距離力による) 部分と, $\text{Na}^+(\text{am})$, $\text{e}^-(\text{am})$ などの電荷分布の球対称からのずれによる部分 (例: Onsager-Fuoss の理論) からの寄与を考える必要がある¹²⁾。 NH_3 液体の自己拡散値, イオン, 電子の易動度と輸率の値を用い, (1)式の積分をピーク値附近の寄与で代表させ, これらの

理論式による計算結果を第3図に点線で示す。濃度とともに η は減少の傾向が見出される。一方電解質溶液と考えられる $\text{NH}_4\text{I}-\text{NH}_3$ 溶液では実験、理論ともにこれらと全く逆の傾向を示している(第4図)。



第4図： $\text{NH}_4\text{I}-\text{NH}_3$ 系の η (-30°C)¹²⁾

点線は理論値。

NH_3 の水素原子を1個、 CH_3 基で置換した CH_3NH_2 中にアルカリ金属を溶解させると、 NH_3 の場合と違って Na , K などはあまり溶解度はない。しかし、 Li は比較的よく溶解し、溶媒和電子も存在すると考えてよい。興味あることには、 $\text{Li}-\text{CH}_3\text{NH}_2$ 溶液の密度は金属濃度の増加と共に減少するのに対し、粘性は減少せず、増加の傾向を示すことである¹³⁾。パラメーター値の不足の為、理論的検討を行える段階にはないが、前記近距離力に起因する η の部分の低下が少ないことによるものではないかと考えられる。

(III) Tl-Te 系の熱力学と化学結合

液体 Tl-Te 系は Tl_2Te 組成で電気伝導度の極小点が見出され、熱電能の符号も変化する液体半導体である¹⁴⁾。起電力法により Tl の活量を求め、その温度変化から、エントロピー量、エンタルピー量などを評価すると、 Tl_2Te 組成の所で混合エントロピーが異常に小さくなりほとんど零であることが見出される¹⁵⁾。このことは Tl_2Te 組成の液体の構造に局所的に強い規則性が存在することを示している。Te 原子は sp^3 結合をとるとき 2 個の対電子と 2 個の孤独電子対を有し、純 Te では鎖型構造を示す。この Te の結合の特異性（共有結合性が残存することと孤独電子対によるイオン結合性の出現）が、多くの MTe 型の液体半導体を出現させていると考えられる¹⁶⁾。

文 献

- 1) 下地光雄：物性研，研究会（1968年12月）；物性，10（1969），217.
- 2) K. Ichikawa and M. Shimoji: Phil. Mag., 20 (1969), 341.
- 3) K. Saito and M. Shimoji: to be published.
- 4) C. T. Ewing, J. A. Grand and R. R. Miller: J. Phys. Chem., 73 (1951), 1168.
- 5) R. Kremann, M. Pestemer and H. Schreiner: Rec. trav. chim., 51 (1932), 557.
- 6) S. A. Rice and J. G. Kirkwood: J. Chem. Phys., 31 (1959), 901.
- 7) M. D. Johnson, P. Hutchinson and N. H. March: Proc. Roy. Soc., A 282 (1964), 283.
- 8) M. S. Wertheim: Phys. Rev. Letters, 10 (1963), 321.
- 9) M. Born and H. S. Green: Proc. Roy. Soc., A 188 (1946) 190 (1947), 155.
- 10) M. Shimoji: Adv. Phys., 16 (1967), 705

- 11) M.H.Cohen and J.C.Thompson: Adv.Phys., 17 (1968), 857.
- 12) T. Nozaki and M.Shimoji: Trans.Faraday Soc., 65 (1969), 1489.
- 13) M.Yamamoto, Y.Nakamura and M.Shimoji: to be published
- 14) Y.Nakamura and M.Shimoji: Trans.Faraday Soc., 65 (1969), 1509.
- 15) Y.Nakamura and M.Shimoji: to be published, ibid.
- 16) 下地光雄: 金属学会会報, 9 (1970) No. 10.

熔融珪酸鉛の諸物性について

東北大学工学部金属工学科 江 島 辰 彦

多成分系スラグの物理化学的諸性質を左右する因子や液体構造を推察するための基礎研究の一つとして、融点が低く比較的広範な均一融体範囲を有する $\text{PbO} - \text{SiO}_2$ 系およびこれに1価のアルカリ金属酸化物、2価のアルカリ土類金属酸化物を添加した系の諸物性を測定し検討を加えた。

密度の測定は体積既知の白金球を融体中に沈め錘に働く浮力を測定するアルキメデス法(2球法)、粘性係数はStokesの自由落下の法則を適用した球体引上法、表面張力は零点位式熱天秤を用いた吊輪法、電気伝導度は白金環を一極としその中心に棒状の他の一極を固定した環状電極を用いてそれぞれ測定した。

得られた実験結果から、状態図にみられる化合物の存在する組成に密度、分子容積、表面張力、粘性係数、電導度などの変化する傾向が異なる変曲点が存在することが認められ、液体構造の変化が予測された。また、アルカリ金属、アルカリ土類金属酸化物を添加した場合のこれら諸物性の変化は、添加物のイオン半径およびイオン強度と密接な関係のあることを認めた。